

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—167040

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月20日

H 01 L 23/30

7738—5F

B 29 C 6/00

6670—4F

C 08 J 5/24

7224—4F

C 08 L 9/06

6681—4J

81/02

7342—4J

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑮ ポリマー組成物で封入された電子部品

⑯ 発明者 ロバート・シドニイ・シユー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル・オウクデール・  
ドライブ3508

⑰ 特 願 昭58—243672

⑱ 出 願 昭58(1983)12月23日

優先権主張 ⑲ 1982年12月28日 ⑳ 米国(US)  
㉑ 453973

㉒ 出 願 人 ファイリツプス・ペトロリウム  
・コンパニー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル(番地なし)

㉓ 発 明 者 ウィリアム・ハーバート・ヒー  
パー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル・エス・イー・イ  
ースト・プレース5624

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマー組成物で封入された電子部品

2. 特許請求の範囲

(1)(a) ポリ(アクリレンサルファイド)と、

(b) 水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香  
族コポリマー

とを含むポリマー組成物で封入された電子部品。

(2) 前記(b)のコポリマーが、ランダムコポリマー  
である特許請求の範囲第1項に記載の部品。

(3) 前記(b)のコポリマーが、ブロックコポリマー  
である特許請求の範囲第1項に記載の部品。

(4) 前記のコポリマーが、線状ブロックコポリマ  
ーである特許請求の範囲第3項に記載の部品。

(5) 前記のコポリマーが、ラジアルブロックコポ  
リマーである特許請求の範囲第3項に記載の部品。

(6) 前記のコポリマーのモノビニル-置換芳香族  
基置か、該コポリマーの全重量に基づいて約10  
〜約90重量%である特許請求の範囲第1〜5項  
の任意の1項に記載の部品。

(7) 前記のコポリマーが、少なくとも約80%の  
脂肪族二重結合の水素化を特徴とする特許請求の  
範囲第6項に記載の部品。

(8) 前記のコポリマーが、少なくとも約25%未  
潤の芳香族二重結合の水素化をさらに特徴とする  
特許請求の範囲第7項に記載の部品。

(9) 前記のコポリマーが、少なくとも約99%の  
脂肪族二重結合の水素化、および約5%未潤の芳  
香族二重結合の水素化を特徴とする特許請求の範  
囲第6項に記載の部品。

(10) 前記のコポリマーが、約25,000〜約  
350,000の重量平均分子量を有する特許請求  
の範囲第6項に記載の部品。

(11) 前記の組成物が、(c)補強材をさらに含む特許  
請求の範囲第1〜10項の任意の1項に記載の部  
品。

(12) 前記の補強材が、ガラス繊維または珪酸カル  
シウム繊維である特許請求の範囲第11項に記載  
の部品。

(13) 前記の組成物が、(d)充填剤をさらに含む特許

請求の範囲第1～12項の任意の1項に記載の部品。

04 前記の充填剤が、シリカ、タルク、または硫酸カルシウムである特許請求の範囲第13項に記載の部品。

05 前記の組成物が、補強材および充填剤の両者を含み、そして、前記組成物中の(b)の量が、(a)、(b)、該補強材および該充填剤の合計重量に基づいて約0.1～約10重量%の範囲内である特許請求の範囲第11～14項の任意の1項に記載の部品。

06 前記の範囲が、約0.5～約5重量%である特許請求の範囲第15項に記載の部品。

07 (b)が、水素化1,3-ブタジエン/ステレンブロックコポリマーである特許請求の範囲第1～16項の任意の1項に記載の部品。

08 (b)が、水素化イソプレン/ステレンブロックコポリマーである特許請求の範囲第1～16項の任意の1項に記載の部品。

09 前記のブロックコポリマーのステレン含量が、該コポリマーの全重量に基づいて約10～約90

重量%であり、該ブロックコポリマーが、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化、および、約25%未満の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、そして、該水素化されたブロックコポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第18項に記載の部品。

09 前記の電子部品が、

コンデンサー、  
抵抗器、  
抵抗器ネットワーク、  
集積回路、  
トランジスター、  
ダイオード、  
トライオード、  
サイリスター、  
コイル、  
バリスター、  
コネクタ、  
コンデンサー、

変換器、

水晶発振器、

ヒューズ、

整流器、

電感、または、

マイクロスイッチ

である特許請求の範囲第1～19項の任意の1項に記載の部品。

09 前記の組成物が、

(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルファイド)、

(b) 約0.1～約10重量%の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー、

(c) 約5～約30重量%の補強材、および、

(d) 約40～約60重量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む組成物であつて、その粘度が、650Pおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約800ポアズを超えないものであり、そして、

前記の電子部品が能動的電子部品である特許請求の範囲第1～19項に記載の部品。

09 前記の組成物の粘度が、約150ポアズを超えない特許請求の範囲第21項に記載の部品。

09 前記の電子部品が、ワイヤーリードを備えた集積回路である特許請求の範囲第22項に記載の部品。

09 前記の組成物が、

(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルファイド)、

(b) 約0.1～約10重量%の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー、

(c) 約20～約50重量%の補強材、および、

(d) 約18～約38重量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む組成物であつて、その粘度が、650Pおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約1200ポアズを超えないものであり、そして、前記の電子部品が受動的電子部品である特許請求

の範囲第1～19項の任意の1項に記載の部品。

④ 前記の充填剤が、タルクであり、前記の電子部品が、コンデンサーである特許請求の範囲第24項に記載の部品。

⑤ 前記の充填剤が、硫酸カルシウムであり、前記の電子部品が、コネクターである特許請求の範囲第24項に記載の部品。

⑥ (a)が、ポリ(フェニレンサルファイド)である特許請求の範囲第1～26項の任意の1項に記載の部品。

⑦ 前記の組成物が、オルガノシランをさらに含む特許請求の範囲第1～27項の任意の1項に記載の部品。

⑧(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルファイド)、

(b) 約0.1～約10重量%の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー、

(c) 約5～約30重量%の補強材、および、

(d) 約40～約60重量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の

⑨ 前記組成物の前記の粘度が、約150ポアズを超えない特許請求の範囲第29～32項の任意の1項に記載の組成物。

⑩ オルガノシランをさらに含む特許請求の範囲第29～33項の任意の1項に記載の組成物。

⑪(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルファイド)、

(b) 約0.1～約10重量%の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー、

(c) 約20～約50重量%の補強材、および、

(d) 約18～約38重量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む、特に受動的電子部品封入用のポリマー組成物であつて、該組成物の粘度が、650ポアズおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約1200ポアズを超えないことを特徴とする前記ポリマー組成物。

⑫ 前記の充填剤が、タルクおよび硫酸カルシウムから選ばれる特許請求の範囲第35項に記載の

合計重量に基づくものである)を含む、特に受動的電子部品封入用の組成物であつて、その粘度が650ポアズおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約800ポアズを超えないことを特徴とする前記ポリマー組成物。

⑬ 前記の充填剤が、シリカであり、前記の補強材が、ガラス繊維または硫酸カルシウム繊維である特許請求の範囲第29項に記載の組成物。

⑭ (a)が、ポリ(フェニレンサルファイド)である特許請求の範囲第29または30項に記載の組成物。

⑮ (b)が、前記コポリマーの全重量に基づいて約10～約90重量%のステレン含量を有する水素化イソプレン/ステレンブロックコポリマーであり、該コポリマーが、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化および約25%未満の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、該水素化コポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第29～31項の任意の1項に記載の組成物。

組成物。

⑯ 前記の補強材が、ガラス繊維および硫酸カルシウムから選ばれる特許請求の範囲第35または36項に記載の組成物。

⑰ (a)が、ポリ(フェニレンサルファイド)である特許請求の範囲第35～37項の任意の1項に記載の組成物。

⑱ (b)が、前記のコポリマーの全重量に基づいて約10～約90重量%のステレン含量を有する水素化イソプレン/ステレンブロックコポリマーであり、該コポリマーが、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化、および約25%未満の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、そして、該水素化コポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第35～38項の任意の1項に記載の組成物。

⑲ 前記の充填剤が、タルクである特許請求の範囲第35～39項の任意の1項に記載の組成物。

⑳ 前記の充填剤が、硫酸カルシウムである特許請求の範囲第35～39項の任意の1項に記載の

組成物。

(12) オルガノシランを、さらに含む特許請求の範囲第35～41項の任意の1項に記載の組成物。

(13a) ポリ(アリーレンサルファイド)と、

(b) 水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー

とを含む混合物を、少なくとも該ポリ(アリーレンサルファイド)のガラス転点の温度まで加熱し、そして、該混合物で電子部品を封入することを特徴とするポリマー組成物で封入された電子部品の製造方法。

(14) 前記のポリ(アリーレンサルファイド)が、ポリ(フェニレンサルファイド)である特許請求の範囲第43項に記載の方法。

(15) 前記の混合物が、(c)補強材および(d)充填剤をさらに含む特許請求の範囲第43または44項に記載の方法。

(16) 前記の電子部品の封入に射出成型を使用する特許請求の範囲第43～45項の任意の1項に記載の方法。

および非-電気的性の向上のような改善された性質を有する封入用組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、改善されたポリ(アリーレンサルファイド)組成物で封入された電子部品を提供することである。

これらの目的、他の目的および利点は、本発明の開示および添付の特許請求の範囲を読めば明らかになるであろう。

本発明においては、ポリ(アリーレンサルファイド)および水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含む組成物で電子部品を封入する。本発明には、また、電子部品の封入用として特に好適なある種の封入用組成物も含まれる。本発明を、以下の開示においてさらに、かつ、より完全に説明する。

本発明は、ポリ(アリーレンサルファイド)および水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含む組成物による電子部品の封入に関する。

本出願の目的のために、ポリ(アリーレンサル

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子部品(electronic components)の封入(encapsulation)に関する。本発明は、また、封入用組成物に関する。

電子部品の封入は、本来およびそれ自体が技術である。電子部品は、それがその環境に曝露されたとき電気的絶縁を維持するため、その部品の機械的に保護するため、その部品のその他の保護のために封入される。電子工学の発展が急速な進歩を続けるに伴って封入技法および工業技術もそれに歩調を合わせることがますます重要になりつつある。莫大な関心および興味の領域は、特に電子部品の封入に使用される組成物に関するものである。新規の、改善された封入材料の発見に不断の努力が払われている。本発明は、新規な努力に貢献するものである。

比較的最近の開発は、例えば、ポリ(フェニレンサルファイド)のようなポリ(アリーレンサルファイド)組成物の封入材料としての利用である。

本発明の目的は、例えば、電気的収率の向上お

ファイド)の語は、アリーレンサルファイドポリマーを示すために用いる。ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどの未硬化または一部硬化させたポリ(アリーレンサルファイド)またはかようなポリマーの混合物も発明者の発明の実施において使用できる。未硬化または一部硬化させたポリマーとは、ポリマーに熱のような十分なエネルギーを供給することによって分子鎖長の増加、または架橋あるいは両者の組合せのいずれかによって分子量を増加させうるポリマーをいう。拘束されないが、好適なポリ(アリーレンサルファイド)には、米国特許明細書第3,354,129号に記載のこれらのポリマーが含まれる。

発明者の発明に好適なポリ(アリーレンサルファイド)の若干の例には、ポリ(2,4-トリレンサルファイド)、ポリ(4,4'-ビフェニレンサルファイド)およびポリ(フェニレンサルファイド)が含まれる。その入手性および優れた性質(高耐薬品性、不燃性および高強度、硬度のような)のためにポリ(フェニレンサルファイド)

が現在のところ好ましいポリ(アリーレンサルファイド)である。従つて、ポリ(フェニレンサルファイド)組成物は、本発明の好ましい封入用組成物である。

本発明においては、水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有するポリ(アリーレンサルファイド)組成物(例えばポリ(フェニレンサルファイド)組成物のような)で電子部品を封入する。前記のポリ(アリーレンサルファイド)組成物は、必ずしもそうである必要はないが、一種またはそれ以上のポリ(アリーレンサルファイド)の混合物である。ポリ(アリーレンサルファイド)は、前記の水素化コポリマーに加えて、他の成分を含みうるが、発明者の広範の概念ではこれに限定はされない。

本発明には、封入用組成物として特に好適なさらに詳細なポリ(アリーレンサルファイド)組成物で封入した電子部品が含まれる。これら組成物は、本明細書に後記する。

本発明の目的用として通するよう水素化するこ

トデシルステレン、2-エチル-4-ペンシルステレン、4-p-トリルステレン、4-(4-フェニル-コ-プテル)ステレン、1-ビニルナフタレンおよび2-ビニルナフタレンが含まれる。モノビニル-置換芳香族炭化水素は、アルキル、シクロアルキル、およびアリーニル置換基およびアルキルアリーニル基のようなこれらの組合せを含有することができる。モノビニル-置換芳香族の混合物も使用できる。

好ましいコポリマーは、1,3-ブタジエン/ステレンコポリマーおよびイソプレン/ステレンコポリマーである。これらのコポリマーは、これらの使用によつて好結果が得られているので好ましい。

共役ジエン/モノビニル-置換芳香族の水素化は、当業界で公知である。本発明は、これに限定されないが、好適な水素化方法が米国特許明細書第4,088,626号に記載されている、これは本明細書の参考にされたい。水素化の目的は、そのコポリ中に存在する脂肪族二重結合不飽和を水素

とができる共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーには、米国特許第3,595,942号、同第3,639,517号および同第4,091,053号の各明細書に記載されているこれらの化合物が含まれる。これらの開示を本明細書の参考にされたい。コポリマーは、ランダムコポリマーまたはブロンクコポリマーでもよい。コポリマーは、線状またはラジアル(radial)(分枝の)コポリマーである。コポリマーのモノビニル-置換芳香族含量は、そのコポリマーの全重量に基づいて約10~約90重量%の範囲である。

好適なコポリマーの製造にモノマーとして使用できる共役ジエンの例は、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエンおよびフェニル-1,3-ブタジエンである。共役ジエンの混合物も使用できる。

モノビニル-置換芳香族モノマーの好適な例には、ステレン、3-メチルステレン、4-ロ-プロピルステレン、4-シクロヘキシルステレン、4-

化することである。そのコポリマー中に存在する芳香族二重結合不飽和の水素化は、この水素化の目的ではない。本発明の一つの態様において、水素化の前にコポリマー中に存在した脂肪族二重結合の少なくとも約80%が水素化されている。従つて、この水素化されたコポリマーは、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化を特徴とする。本発明の前記態様においては、前記の水素化コポリマーが、約25%未満の芳香族二重結合の水素化(すなわち、水素化の前にコポリマー中に存在した芳香族二重結合の約25%未満が水素化されている)をさらに特徴とする。少なくとも約99%の脂肪族二重結合が水素化されており、約5%未満の芳香族二重結合が水素化されている水素化コポリマーを使用すると良結果が得られる。

水素化コポリマーの分子量は、広範に変化する。本発明は、これに限定されないが水素化コポリマーの重量平均分子量は、約25,000~約350,000の範囲である。

発明者の発明によつて封入される電子部品は、

広範に封入が所望される全ての電子部品（すなわち装置、部品など）を含む。電子部品の語は、広義に解釈する積りであり、次の限定されない例、

コンデンサー (capacitors)、  
抵抗器 (resistors)、  
抵抗器ネットワーク (resistors networks)、  
集積回路 (integrated circuits)、  
トランジスタ (transistors)、  
ダイオード (diodes)、  
トライオード (triodes)、  
サイリスタ (thyristors)、  
コイル (coils)、  
バリスター (Varistors)、  
コネクタ (connectors)、  
コンデンサー (condensers)、  
変換器 (transducers)、  
水晶発振器 (crystal oscillators)、  
ヒューズ (fuses)、  
整流器 (rectifiers)、  
電源 (power supplies)、および

電圧基準 (Voltage references)、  
変換器 (transducers)、  
コンディショナー (conditioners)、  
計装 (instrumentation)、  
デジタル-アナログ変換器 (digital-to-analog converters)、  
アナログ-デジタル変換器 (analog-to-digital converters)、  
電圧/周波数変換器 (Voltage/frequency converters)、  
シンクロ-デジタル変換器 (synchro-digital converters)、  
サンプル/トラックホールド増幅器 (sample/track-hold amplifiers)、  
CMOS スイッチおよびマルチプレクサ (CMOS Switches and multiplexers)、  
データ収集サブシステム (data-acquisition subsystems)、  
電源 (power supplies)、  
メモリー集積回路 (memory integrated circuits)

マイクロスイッチ (microswitches) が含まれる。

上記に挙げた電子部品の各々の定義も同様に広義かつ広汎なものを意味する積りである。例えば、これに限定はしないが、集積回路には、

大規模集積回路 (large scale integrated circuits)、

TTL (トランジスタ-トランジスタ論理回路)、

ハイブリッド集積回路 (hybrid integrated circuits)、

線形増幅器 (linear amplifiers)、

演算増幅器 (Operational amplifiers)、

計装増幅器 (instrumentation amplifiers)、

緩衝増幅器 (isolation amplifiers)、

倍率器およびデバイダー (multipliers and dividers)、

ログ/アンチログ増幅器 (log/antilog amplifiers)、

RMS-DC コンバーター (RMS-to-DC converters)、

マイクロプロセッサ (microprocessors) など

を含ませる積りである。

本発明の範囲は、広義には、封入用組成物中に充填剤および補強材を含ませる。充填剤は、前記組成物の寸法安定性、熱伝導性および機械的強度を向上させるために使用される。若干の好適な充填剤には、例えば、タルク、シリカ、クレイ、アルミナ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、雲母などが含まれる。充填剤は、例えば粉末、粒子または繊維の形態でよい。充填剤の選定においては次のことを考慮に入れるべきである、

- (1) 充填剤の導電率（低いほど良い）、
- (2) 封入温度における充填剤の熱安定性、および、
- (3) 充填剤中のイオン状不純物の水準などである。

好適な補強材 (reinforcement) には、ガラス繊維および珪酸カルシウム繊維（例えば珪灰石 (Wollastonite)）が含まれる。補強材の他の例

には、非繊維形態の（例えば、ビーズ、粉末、粒子など）ガラスまたは珪酸カルシウムおよび石棉、セラミックスなどのような他の物質繊維が含まれる。

本発明は、これに限定されないが、ポリ（アリーレンサルファイド）、補強材および充填剤を含む組成物中の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーの量は、水素化コポリマー、ポリ（アリーレンサルファイド）、補強材および充填剤の合計重量に基づいて、一般に、約0.1〜約10重量%であるべきである。本発明の実施において発明者等の提案する範囲は、約0.5〜約5重量%である。

補強材および充填剤以外に、本組成物は、所望によつて例えば顔料、流れ向上剤（flow improver）および加工助剤（processing aids）のような他の成分を比較的少量含有することができる。

本発明の封入用組成物の電気抵抗および加水分解安定性は、オルガノシランの添加によつて改善できる。多くの好適なオルガノシランは、当業界に

おいて公知である。例えば、N-〔2-〔3-（トリメトキシシリル）プロピルアミノ〕エチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライドを用いて良好結果を得ることができる。メルカプトシランもこの目的に使用できる。電気抵抗および加水分解安定性の向上に高い効果があるため3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ は最も好ましい。

電子部品の最初の表には、能動的部品（active component）（例えば集積回路、トランジスターおよびダイオードのような）および受動的部品（passive component）（例えばコンデンサー、抵抗器および抵抗器ネットワークのような）の両者が含まれていることに注目すべきである。この区別は、しばしば重要であり、しばしば、その部品の封入用として最も適したポリ（アリーレンサルファイド）封入用組成物の種類の決定因子となる。

封入用組成物としての使用で好結果を得るために特に好適なこれらのさらに詳細なポリ（アリーレンサルファイド）組成物は、広義には、

- (a) ポリ（アリーレンサルファイド）、
  - (b) 水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー、
  - (c) 補強材、および
  - (d) 充填剤
- を含む。

これらの組成物は、所望によつて、上記の(a)、(b)、(c)および(d)に加えて、例えばオルガノシラン、顔料、流れ向上剤および加工助剤のような他の成分を比較的少量含有することができる。

能動的部品の封入用組成物は、次の重量%に基づいて製造できる：

- (a) ポリ（アリーレンサルファイド）
  - 約25〜約45 wt% 広い範囲
  - 約32〜約38 wt% 好ましい範囲
- (b) 水素化コポリマー
  - 約0.1〜約10 wt% 広い範囲
  - 約0.5〜約5 wt% 好ましい範囲
- (c) 補強材
  - 約5〜約30 wt% 広い範囲

- 約10〜約20 wt% 好ましい範囲
- (d) 充填剤
  - 約40〜約60 wt% 広い範囲
  - 約45〜約55 wt% 好ましい範囲

上記の重量%は、その組成物中の(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである。上記の水素化コポリマーは、前記の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーである。

広い範囲とは、好結果を得るために組成物をその範囲内に限定すべき範囲を狭くする。好ましい範囲とは、組成物が意図する封入目的に最も適した物理的、化学的および電気的性質を有するよう限定しているために好ましい。

本発明は、これに限定されないが、能動的の部品の封入用に使用される組成物の粘度は、一般に約800ポアズ（650秒および1000（秒）<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して）を超えるべきではない。約800ポアズを超える粘度を有する組成物で能動的電子部品を封入するとその部品を損傷させる。例えばワイヤーリード

(Wire leads)を有する集積回路のような非常にデリケートな部品以外の能動的電子部品の封入用としては約150~500ボアズが、組成物の一般的範囲であろうと見做されている。例えばワイヤーリードを有する集積回路のような非常にデリケートな部品に関しては、封入用組成物の粘度は、約150ボアズ(650°Fおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して)より低くなければならない。任意のこれより高い粘度の組成物で集積回路を封入するとワイヤーウォッシュ(Wire wash)(すなわち、集積回路の電極の切断)を起こすおそれがある。かような集積回路などのような部品の封入用の組成物の粘度は、一般的に約75~約150ボアズの範囲であろうと考えられている。

前記組成物の粘度は多数の因子に依存するが、約800ボアズより低い粘度の組成物を得るためには、ポリ(フエニレンサルファイド)の粘度は、一般に約130ボアズ(650°Fおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測

定して)を超えてはならない。大部分の適用において、ポリ(フエニレンサルファイド)の粘度は、約70ボアズまでの範囲であろうと考えられている。ワイヤーリードを備えた集積回路のようなデリケートな能動的部品用として望ましい範囲の組成物粘度を得るためには、ポリ(フエニレンサルファイド)の粘度は、一般に約25ボアズ(650°Fおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して)未満でなければならない。

前記の補強材は、例えばガラス繊維または珪酸カルシウム繊維である。

充填材は、例えばシリカでもよい。このシリカは、非晶質または結晶シリカでもよい。シリカは、約1~約100ミクロンの範囲の比較的狭い粒度分布を有する微細に分割された物質として商業的に入手できる。かような商業用のシリカは、典型的には、約99.5重量%のSiO<sub>2</sub>および残余成分としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oから成る。

他の充填剤には、例えばタルク、ガラス、クレ

ー、炭母、硫酸カルシウムおよび炭酸カルシウムが含まれる。

能動的電子部品の好ましい封入用組成物は：

- (a) 約32~約38 wt %のポリ(フエニレンサルファイド)(650°Fおよび約1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約130ボアズ未満の粘度)、
- (b) 約0.5~約5 wt %の水素化イソブレン/ステレンブロックコポリマー、
- (c) 約10~約20 wt %のガラス繊維または珪酸カルシウム繊維、および、
- (d) 約45~約55 wt %のシリカから製造される。

ポリ(フエニレンサルファイド)の粘度が約25ボアズより低い(650°Fおよび1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して)ときには該組成物は、ワイヤーリードを備えた集積回路の封入用として特に好適である。従つて、該組成物で封入された集積回路は、発明者の発明の一つの態様となる。

受動的の電子部品の封入用として使用する組成物は、次の重量%、

- (a) ポリ(フエニレンサルファイド)  
約25~約45 wt %広い範囲  
約32~約38 wt %好ましい範囲
  - (b) 水素化コポリマー  
約0.1~約10 wt %広い範囲  
約0.5~約5 wt %好ましい範囲
  - (c) 補強材  
約20~約50 wt %広い範囲  
約25~約45 wt %好ましい範囲
  - (d) 充填剤  
約18~約38 wt %広い範囲  
約23~約33 wt %好ましい範囲
- によつて製造される。

上記の重量%は、組成物中の(a)、(b)、(c)および(d)合計重量に基づくものである。水素化コポリマーは、前記の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーである。

前記の広い範囲とは、良好な結果を得るため組



組成物を限定すべき範囲を示す。前記の好ましい範囲は、組成物の意図する封入目的に最も適した物理的、化学的および電気的性質を得るように組成物を限定しているために好ましい。

発明者の発明はこれに限定されないが、受動的電子部品の封入用の組成物の粘度は、約1200ポアズ(650下および1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して)を超えるべきではない。1200ポアズを超える粘度を有する組成物で受動的電子部品を封入するとその部品を損傷するおそれがある。前記組成物の粘度は、一般に約500~約800ポアズの範囲であろうと考えられている。

所望範囲の粘度を有する組成物を得るためには、ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約300ポアズ(650下および1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して)を超えるべきではない。ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約190~約300ポアズの範囲であろうと考えられている。

から製造される。

この組成物は、コンデンサーの封入用として特に好適である。従つて、該組成物で封入したコンデンサーは、発明者の発明の態様である。

本発明の組成物は、ポリ(アリーレンサルファイド)、水素化コポリマーおよび他の成分(使用する場合は)と一緒に混合物に形成できる任意の方法によつて製造できる。当業界の熟練者には多数の好適な方法が周知である。一例として、この組成物の成分を、室温で回転するドラムブレンダー中またはヘンシェルミキサー(Henschel mixer)中において混合し、ポリ(アリーレンサルファイド)の玻璃転点より高い温度で押出配合して均一配合物の生成する。

一たん製造されれば、前記の組成物は、熱可塑性樹脂封入用組成物に好適な任意の封入方法によつて電子部品の封入用として使用することができる。かような方法は、当業界において周知である。前記の組成物は、ポリ(アリーレンサルファイド)の少なくとも玻璃転点の温度にまで加熱でき、次

補強材は、例えばガラス繊維または珪酸カルシウム繊維でよい。

その入手性、組成物の寸法安定性、熱伝導率および機械的性質を向上させる能力の点からタルクが好ましい充填剤である。タルクの代り、またはタルクとの組合せで他の充填剤も使用できる。かような好適な充填剤の例には、シリカ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、クレー、ガラスおよび珪母が含まれる。コネクタの封入用組成物には、硫酸カルシウムが特に有用である。

受動的電子部品の好ましい封入用組成物は、

- (a) 約32~約38 wt %のポリ(フエニレンサルファイド)(650下および約1000(秒)<sup>-1</sup>の剪断速度において細管レオメーターで測定して約300ポアズ未満の粘度)
- (b) 約0.5~約5 wt %の水素化イソブレン/スチレンコポリマー、
- (c) 約25~約45 wt %のガラス繊維または珪酸カルシウム繊維、および、
- (d) 約23~約33 wt %のタルク

いで、電子部品の封入用に使用される。例えば、前記の組成物を射出成型装置に導入し、封入されるべき電子部品が位置する射出金型中に押出せる熔融体にする。トランスファー成型法もまた使用できる。

次の実施例は、本発明の開示をさらに理解するために示すものであつて、その範囲を不当に限定するものと解釈すべきではない。

#### 実施例 1

本実施例は、水素化共役ジエン/モノビニル置換芳香族コポリマーを含有するポリ(フエニレンサルファイド)組成物の製造および評価法を説明する。次の成分、34重量%のポリ(フエニレンサルファイド)〔ライトン™(Ryton™)ファイリツプ石油会社製、試験法ASTM D、1238、345gの重り、600下および0.0825インチオリフィスに変更した、方法Bで測定して約175~200g/分の流量を有する〕、15重量%の珪灰石〔ウオラストカップ(Wollastokup) 0187 0.5〕、49.2重量%のシリカ(OP

71)、0.8重量%の3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(A-189ユニオンカーバイド社製)および/重量%のフィル(Phil)Ad<sup>TM</sup> VJ | 米国特許明細書第3,554,911号に記載の水素化41wt%の、3-ブタジエン/59wt%スチレン線状ランダムテーパー(linear random tapered)ブロッコポリマー、重量平均分子量( $M_w$ )が約70,000~80,000を有するものをヘンシェルミキサーに添加した。これら成分を、完全に分散するまで混合した。この混合物を、570~600°Fにおいてバス-コンダックス コニーダー エクストルダー(Busa-Condux Cokneader extruder)に入れ、ペレット化した。ペレット化したコンパウンド生成物を、35トンのアルブラグ(Arbrug)成型機(原料温度650°F、成型温度275°F)を用い、10個の銅合金集積回路入り鉛フレーム中に射出した。各集積回路(I.C.)は、7400 2-入力カッド ナンドゲート I.C. (2-input quad NAND gate I.C.)であつた。封入後、各封入された部分は約0.5イ

ンチ×0.25インチ×0.125インチの寸法であつた。封入された鉛フレームを切断し、個々のI.C.部分にトリミングした。

前記の集積回路を、次いで、これらのI.C.のソケットに合うようなソケットを有する8インチ×10インチのテフロン厚板上に配置した。この厚板には、各厚板当り50個のI.C.を取付ける余地があつた。この厚板には各I.C.に対するリード線を備えていた。組立てた厚板を115℃、約10psigのオートクレーブ中に置いた。5ボルトの電流を繰返し15秒オン(on)にし、75秒間オフ(off)にした。周期的にI.C.の破損を試験した。この破損試験は、I.C.をオートクレーブから取出し、室温にまで冷却させ、個々のゼロフォース(Zero force)挿込ソケットを備えた別のテフロン厚板上においた。このソケットを、5ボルトの電流および信号発生機を有するアイデアボックス(Idea Box)(グローバル スペシャリテス社(Global Specialities))に接続した。前記のアイデアボックスを、モニター

(monitor)|オシロスコープ(Oscilloscope)モデル222A、ヒューレット パッカード社(Hewlett Packard)|にも接続した。破損または合格を、オシロスコープのパターン(pattern)によつて判断した。そのパターンが、オートクレーブ処理前と同じであれば、そのI.C.は合格と見做し、オートクレーブに戻される。96時間またはそれ以上の時に、そのI.C.を再試験した。試験は、封入した装置の20%が破損するまで96時間またはそれ以上の時間毎に繰返した。前記の試験を「サイクリング試験」(Cycling test)と呼んだ。20%の封入装置が破損するまでに約2000時間の試験を要した。前記の試験を、水素化コポリマーなしのポリ(フェニレンサルファイド)組成物を使用して繰返した場合、20%破損水準にはわずか1000時間で達した。

「一定試験」(Constant test)と呼ぶ他の実験を行つた。この試験は、オートクレーブ処理の間適用する5ボルトの電流を、オフ-オンを繰返さないで一定に維持したのを除いてはサイクリン

グ試験と同じであつた。水素化コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)組成物で封入した前記回路の20%が破損するまでには2000時間のオートクレーブ処理を要した。コポリマーなしの組成物では、20%破損までには2200時間を要した。この両結果は匹敵するものと見做される。水素化コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)で封入した前記の回路の50%が破損するまでに2700時間のオートクレーブ処理を要した。コポリマーなしの組成物では、50%破損に至るまで3000時間を要した。この場合も両結果は匹敵するものと見做される。

「装置の電気的収率」(Device Electric Yield)と呼ぶ最終試験を、封入した集積回路で行つた。この試験は、成功裡に封入された回路の数を測定するための信頼度試験である。集積回路を封入した後に、切り離し、トリミングし、これらを前記のオシロスコープで、封入がうまく行なわれているか否かを判定して試験した。これらはまた肉眼でも観察した。成功した封入の数を、成功率と

して記録した。封入が成功した回路のみを、次の「サイクリングおよび一定」試験にさらに使用した。水素化ブタジエン/ステレンコポリマーを含む組成物で封入したI.C.の98%が成功と見做された。前記のコポリマーなしの組成物で封入されたI.C.ではわずか89%が成功と見做されたにすぎなかつた。比較のためこの結果を第I表に示す。

第 I 表

ポリ(フェニレンサルファイド)組成物の電気的性質に及ぼす水素化ブタジエン/ステレンコポリマーの影響

試 験	PPS 組 成 物	
	部加増なし	1wt%フィルAd VII
1. サイクリング試験: 20%の封入装置が破損するに要する時間(時間) 交流電圧、5ボルト	1000	2000
2. 一定試験		
a. 20%の封入装置が破損するに要する時間(時間)、一定電圧、	2200	2000
b. 50%の封入装置が破損するに要する時間(時間)、一定電圧、	3000	2700
3. 装置の電気的収率、%	89	98
封入回路の成功率、		

## 実施例 II

本実施例は、異種の水素化共役ジエン/モノビ

第 II 表

PPS / 水素化ジエン-ステレンコポリマー

取 分	重量%		
	1	2	3
PPS a	35.0	34.0	34.0
珪灰石 b	14.6	14.6	14.6
シリカ/シラン	50.4	50.4	50.4
水素化コポリマー			
41% Bd / 59% ステレン d	—	1.0	—
63% イソプレン / 37% ステレン e	—	—	1.0

ニル-置換芳香族コポリマーを含むポリ(フェニレンサルファイド)組成物の製法および評価を説明する。製造および試験した組成物を第II表に示す。これら組成物の各々を、実施例Iに記載と同様な方法で集積回路の封入に使用した。これらの封入した回路を、実施例Iに記載と同様に封入信頼度(装置の電気的収率%)につき引続いて試験した。この結果を第II表に示すが、このデータからコポリマーなしのポリ(フェニレンサルファイド)組成物で成功裡に封入できた集積回路は86%であつたことを示している(実験1)。このデータは、水素化ブタジエン/ステレンコポリマー含有組成物(実験2)および水素化イソプレン/ステレンコポリマー含有組成物(実験3)で成功裡に封入できた回路は、それぞれ89%および99%であることを示している。

- ポリ(フェニレンサルファイド)
- ウオラストカップ(Wollastokup) O 187 0.5
- 600gの3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(A-189)とプレミックスした29.64kgのシリカ(OP71)
- フィルAd VII、フィリップス石油会社製、重量平均分子量、約70,000~80,000
- クレートン(Kraton) O-1701、A B

タイプ、シエルケミカル社製、63多プロツクイソプレン/37多プロツクステレン、重量平均分子量約109,000、

## 第 III 表

「装置の電気的収率」に及ぼすポリ(フエニレンサルファイド)<sup>a</sup>組成物中の添加剤の影響

添 加 剤	装置の電気的収率%
対 照:	
1. なし	86
発 明:	
2. 1wt%の水素化41多Bd/59多ステレン <sup>b</sup>	89
3. 1wt%の水素化63多イソブレン/37多ステレン <sup>c</sup>	99

a. PPB 組成物: 34.0% PPB, 13.6% 珪灰石、50.4% シリカ (2.0 wt% の3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含む)

b. フィル Ad VII、米国特許第3,554,911号、フィリップス石油会社製、重量平均分子量約

70,000~80,000、

c. クレートン G-1701、ABタイプ、シエルケミカル社製、重量平均分子量約109,000、

## 実施例 II

本実施例は、対照組成物および二種の水素化1,3-ブタジエン/ステレンコポリマーを使用したポリ(フエニレンサルファイド)封入用組成物の非電気的性質を比較した。対照組成物は、次のように製造し、試験した。ウエレックス (Walex) ミキサーに溶融シリカ (97.9重量%) および3-アミノプロピルトリエトキシシラン (2.1重量%) (A-187ユニオンカーバイド社製) を添加した。両成分を数分間混合した。他の成分と乾燥混合するためにこの混合物をファイバードラムに移した。得られた組成は、(全組成物に基づいて) 35重量% のポリ(フエニレンサルファイド)、48.4重量% の溶融シリカ、14.6重量% の珪灰石、1重量% のカーボンブラックおよび1重量% のオルガノシラン (A-187) であつた。5~10分タンピングの後、前記の混合物を、1.5

インチのデビッド (David) 標準エクストルダから600°Fで押出し、チョンパー中で粒状化し、そして、ニューブリテン (New Britain) 成型機 (パーレル600°F) を通して、実施例 I に記載と同様な「ダミー」(dummy) 銅合金 #638 鉛フレームを含有する鉛フレーム金型中へ押出した。各 I.C. には、チップ (chip) および鉛粒は存在しなかつたが  $\frac{1}{8}$  インチのタブ (tab) を存在させた (各 I.C. の片側に2個、各 I.C. の反対側に1個)。成型後、このタブは、種々の深さで組成物中に埋込んだ。最初のパック (pack) (I.C.) ではタブを  $\frac{1}{8}$  の深さまで埋込んだ。二番目のパックでは二個のタブを上側にパックの  $\frac{5}{8}$  の深さに埋込み、底部の二個のタブは  $\frac{1}{4}$  の深さに埋込んだ。三番目のパックでは、この反対に埋込んだ。このような方法で10パックの成型的に交互に埋込み接着試験用の代換的試料を備えた。

集積回路のパックの各々を鉛フレームから切りはなし、トリミングした。インストロン (Instron) 試験機 (モデル1125、クロスヘッド速度5mm

/分、チャート速度50mm/分において100R ニュートンのロードセルを使用) によつて繰込んだタブを樹脂から抜いた。平均接着力の値128ニュートンが得られた。この方法を #194 銅合金鉛フレームを使用して繰返した。この二番目の合金では平均接着力の値は98ニュートンが得られた。これら二種の値を対照に使用した。

ここに開示した成分に加えて、乾燥混合工程において全組成物の全重量に基づいて2重量% の二種の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーすなわち、フィル Ad VII (水素化41wt% ブタジエン/59wt% ステレン線状ランダムターパーブロックコポリマー、 $M_w = 70,000 \sim 80,000$ 、フィリップス石油会社製) またはソルブレン (Solprene) 2438 (水素化71wt% ブタジエン/29wt% ラジアルテレブロック (radial teleblock) コポリマー、 $M_w/M_n = 55,000/52,000$ ) のいずれかを配合した以外は、完全混合、配合、押出試験方法を反復した。第 IV 表に掲げた表は、いずれかの水素化コ

ポリマーの存在が、換熱回路に使用される銅表面への凝着を著しく増加させることを示している。

## 第 IV 表

ポリ(フェニレンサルファイド)組成物の接着性に及ぼす水素化ブタジエン/スチレン芳香族コポリマーの影響

試 験	PPS 組成物 <sup>a</sup>		
	U wt% 添加剤	2 wt% ソラゲル <sup>b</sup> 243 S	2 wt% フィラド <sup>c</sup>
1. 銅合金 # 194 に対する接着 ニュートン	98	164	162
2. 銅合金 # 638 に対する接着 ニュートン	128	214	222

a. 35 wt% PPS、48.4% 溶融シリカ、14.6% 珪灰石、1% カーボンブラック、1% A-187 オルガノシタン。

b. 71% Bd / 29% スチレン水素化ラジアルテレブロックコポリマー  $M_w/M_n = 55,000 / 52,000$ 。

組成物にとって重要な多くの性質を向上させた。例えば、ノッチなしのアイゾッド衝撃強さは、67.4 J/M から 90 J/M 以上に増加した。同様に、曲げ強さは、65.8 MPa から 80 MPa に増加し、引張破断強さは、42.7 MPa から 56 MPa 以上に増加した。若干の性質は、前記のコポリマーの存在によつて、例えば曲げ弾性率が 17,370 MPa から 14,000 MPa 未満に、および押出量が、21.8 g / 10 分から 16 またはそれ以下 / 10 分のように減少した。しかし、これらの減少は、封入用組成物の性能に対して不利益とは考えられない。

c. 41% Bd / 59% スチレン水素化ランダムターパーブロック線状コポリマー、  
 $M_w = 70,000 \sim 80,000$ 。

## 実施例 IV

本実施例は、樹々の量の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)組成物の他の非電気的性を開示する。実施例 III の乾式混合方法を繰返した。得られた組成物を、600°F においてデビス標準エクストルダで押出し、粉砕して粒状物質にし、炉中で 350°F で 3 時間乾燥し、次いで、ニューブリテン成型機(パレル 600°F、成型 275°F)を使用し、8 インチ × 1 インチ × 0.125 インチのバー試料に成型した。各種の試験結果を第 V 表に示す。水素化コポリマーの量を 1~5 重量% に変化させた。この結果は、水素化共役 1,3-ブタジエン/スチレンコポリマーの存在は、曲げ強さ、引張破断強さおよびノッチなしのアイゾッド衝撃強さ(unnotched Izod impact)のようなポリ(フェニレンサルファイド)封入用

## 第 V 表

ポリ(フェニレンサルファイド)封入用組成物の性能特性に及ぼす  
水素化ナジエン/ステレンコポリマーの影響

試 験 <sup>b</sup>	対 照 U %	PPS 組成物 <sup>a</sup> + 添 加 剤					
		ソルグレン 2438 <sup>c</sup>			フィル Ad <sup>d</sup>		
		1 %	2 %	5 %	1 %	2 %	5 %
1. 曲げ弾性率、MPa	17,370	16,403	16,048	13,745	17,088	16,020	13,605
2. 曲げ強さ、MPa	65.8	82.9	81.9	77.5	81.4	81.4	80.2
3. 引張破断強さ、MPa	42.7	55.0	56.1	52.7	57.4	59.6	58.5
4. アイゾッド衝撃強さ、J/M							
ノッチあり	49.0	49.9	52.0	49.8	48.5	52.8	42.5
ノッチなし	67.4	75.7	82.8	90.4	84.8	92.7	92.0
5. 1270g 荷重 押出速、g/10分	21.8	15.7	14.4	11.9	15.5	15.6	16.0

  

a. 35 wt % PPS, 48.4 % 溶融シリカ、14.6 % 珪灰石、 1 % カーボンブラック、1 % A-187オルガノシラン	c. 71 Bd/29 ステレン水素化ラジアル - テラブロックコポリマー  $M_w/M_n = 55,000/5,2000$
b. 試 験      方 法	d. 41 Bd/59 ステレン水素化ランダム ターパーブロック線状コポリマー  $M_w = 70,000 \sim 80,000$
曲げ弾性率      ASTM D790	
曲げ強さ      ASTM D790	
アイゾッド衝撃強さ      ASTM D256	
押 出 速      ASTM D1238	

第 1 頁の続き

⑦発 明 者    クリフオード・ウエイン・チル  
                    ダース  
                    アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
                    ートルスビル・ムーンライト・  
                    ドライブ1815